



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0084832
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 11월 27일
Date of Application NOV 27, 2003

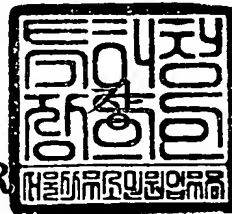
출원인 : 주식회사 효성
Applicant(s) HYOSUNG Corporation



2004 년 02 월 12 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2003.11.27
【발명의 명칭】	가교제 투입장치 및 이를 이용한 폴리비닐알코올 섬유 제조방법
【발명의 영문명칭】	Devices for crosslinking and process for preparing polyvinyl alcohol fiber using them
【출원인】	
【명칭】	주식회사 효성
【출원인코드】	1-1998-700079-2
【대리인】	
【성명】	김홍균
【대리인코드】	9-2003-000136-1
【포괄위임등록번호】	2003-028540-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권익현
【성명의 영문표기】	KWON, Ik-Hyeon
【주민등록번호】	500610-1923625
【우편번호】	150-043
【주소】	서울특별시 영등포구 당산동3가 376 강변 래미안아파트 306동 502
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최수명
【성명의 영문표기】	CHOI, Soo-Myung
【주민등록번호】	540811-1068114
【우편번호】	431-080
【주소】	경기도 안양시 동안구 호계동 1055 무궁화아파트 110동 502호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박성호
 【성명의 영문표기】 PARK, Seong-Ho
 【주민등록번호】 631008-1042119
 【우편번호】 431-080
 【주소】 경기도 안양시 동안구 호계동 183
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김학성
 【성명의 영문표기】 KIM, Hak-Sung
 【주민등록번호】 740730-1051816
 【우편번호】 431-080
 【주소】 경기도 안양시 동안구 호계동 183 (주)효성 섬유연구소
 【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김홍균 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	7 면	7,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	9 항	397,000 원
【합계】		433,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 폴리비닐알콜 섬유의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 메탄올이 함유된 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide. 이하, DMSO라고 약칭한다.)에 검화도 98% 이상의 PVA 수지를 용해시키고 메탄올을 응고용매로하여 건습식 겔방사와 연신, 열처리한 1000 내지 2000 데니어의 폴리비닐알콜 연신사에 꼬임을 부여하여 하연사를 제조하고, 상기 하연사를 2분 또는 3분으로 합사하여 상연을 가하여 생코드로 제조하고 가교반응용 보빈에 권취한 후, 상기 가교반응용 보빈에 권취된 생코드를 방향족 알데히드 화합물과 산 촉매를 포함하는 가교 수용액에 알코올을 첨가하여 가교화 반응을 진행시킬 때, 권취된 생코드의 가교반응을 효과적으로 유도할 수 있는 가교제 투입장치 및 이를 이용한 내열성 폴리비닐알코올 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

【대표도】

도 2

【색인어】

폴리비닐알콜 섬유, 생코드, 가교제 투입장치, 합사, 방향족알데히드, 알코올, 가교반응

【명세서】**【발명의 명칭】**

가교제 투입장치 및 이를 이용한 폴리비닐알코올 섬유의 제조방법{Devices for crosslinking and process for preparing polyvinyl alcohol fiber using them}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 가교반응용 보빈을 나타낸 사시도.

도 2는 본 발명에 따른 가교반응용 보빈을 이용한 가교제 투입장치를 나타낸 사용상태도.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

10 : 가교반응용 보빈

12a, 12b : 보빈축

13a, 13b : 관통공

14a, 14b : 보빈휠

30 : 가교제 공급관로

40 : 밀폐용기

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<7> 본 발명은 폴리비닐알콜 섬유의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 메탄올이 함유된 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide. 이하, DMSO라고 약칭한다.)에 검화도 98% 이상의

PVA 수지를 용해시키고 메탄올을 응고용매로하여 건습식 겔방사와 연신, 열처리한 1000 내지 2000 데니어의 폴리비닐알콜 연신사에 꼬임을 부여하여 하연사를 제조하고, 상기 하연사를 2분 또는 3분으로 합사하여 상연을 가하여 생코드로 제조하고 가교반응용 보빈에 권취한 후, 상기 가교반응용 보빈에 권취된 생코드를 방향족 알데히드 화합물과 산 촉매를 포함하는 가교 수용액에 알콜을 첨가하여 가교화 반응을 진행시킬 때, 권취된 생코드의 가교반응을 효과적으로 유도할 수 있는 가교제 투입장치 및 이를 이용한 내열성 폴리비닐알코올 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

<8> 폴리비닐알콜 섬유(이하, PVA라고 약칭한다.)는 범용 섬유인 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴 섬유보다 우수한 강도와 탄성률을 나타내며, 특히 접착성, 수분산성, 내알칼리성 및 내화학성이 매우 우수하기 때문에 다양한 산업용 소재로서 사용되어지고 있다.

<9> 또 최근에는 콘크리트 및 시멘트보강 소재와 고무 및 플라스틱 등의 보강소재로서 다양하게 사용되고 있으며, 새로운 분야에 대한 응용 가능성이 높은 소재로서 연구, 개발되어지고 있다.

<10> 현재까지, 고강도 PVA 섬유를 얻기 위한 여러 방법이 소개된 바 있다.

<11> 미국 특허 제 4,440,711 호에서는 고분자량의 폴리에틸렌을 원료로 사용하여 고배율의 연신공정을 통하여 고강도 섬유를 얻을 수 있는 겔방사법(미국 특허 제 4,698,194 호)을 PVA 섬유의 제조방법에 이용하여 고강도 PVA 섬유를 제조하는 방법을 발표하였다.v 겔방사법은 고분자 화합물과 용매를 혼합하여 균일한 용액을 제조한 후 방사공정에서 일어나는 상분리와 겔화 속도를 적절히 조절하면서 고배율로 연신함으로써 고강도 섬유를 제조하는 일반적인 방법이다.

- <12> 또한 이러한 겔방사법을 보다 용이하게 하기 위한 건습식방사용 방사구금에 관한 기술도 발표된 바 있다.
- <13> 일본 공개특허공보 특개평 7-109616 호에는 방사공 지름 (D)이 0.1-1mm 이고, 방사공 길이(L)와 방사공 지름과의 비(L/D)가 3-20인 방사공을 가지는 방사구금을 이용하고, 건습식방사를 함으로써 인장강도 22g/데니어 이상, 초기탄성률이 440g/데니어 이상이고, 단사의 섬도 균제도(CV)값이 5% 이하인 PVA 멀티필라멘트 섬유를 제조하는 방법이 발표되었다.
- <14> 그러나 상기의 방법으로 제조된 PVA 섬유는 비록 우수한 기계적 성질을 갖고 있지만, PVA 수지 자체가 갖고 있는 친수성 때문에 100℃ 이상의 고온 열수에 용해되거나 기계적 성질이 저하되었으므로 타이어코드등의 용도로 사용하는 데는 많은 제약이 있었다.
- <15> 비록 타이어 내부에는 극소량의 수분이 존재하지만, 타이어가 손상을 입었을 경우에는 과량의 물이 유입될 수 있고, 상기 수분은 고속주행에 따라서 타이어의 온도가 130℃ 정도까지 상승하면 열수화(熱水化)되어서 PVA 섬유를 손상시키기 때문에 자동차의 안정성을 위태롭게 한다. 그 결과 통상의 PVA 섬유는 타이어의 보강소재로 마음놓고 이용할 수 없었다.
- <16> 또한 PVA 섬유의 높은 결정성은 타이어코드, 자동차 Brake hose 등에 요구되는 내피로성을 저하시키므로 가교처리를 통하여 문제점이 해결되어야 한다.
- <17> 따라서 내습열성을 향상시키기 위한 종래의 기술로는 고중합도의 PVA를 방사하여 고배율 열연신 및 열처리, 아세탈화, 산촉매에 의한 가교반응 등 여러 방법이 개발되었지만 130℃ 이상의 고온에서 사용시 문제점이 발생되고 있다.
- <18> 특히 종래에 제안된 가교기술은 연신공정 전 방사 Dope에 가교제를 혼합하거나 추출공정 또는 유제공정에서 가교제를 투입하였다.

- <19> 대한민국 등록특허공보 제210727호에는 내열수성이 우수한 폴리비닐알콜계 섬유의 제조 방법으로 지방족 디알데히드의 아세탈 화합물을 가교제로 함유하는 원사를 제조한 후 이를 건열연신한 후, 산을 사용하여 가교처리하는 방법을 제안하였다.
- <20> 대한민국 공개특허공보 제96-41438호에는 내열수성이 우수한 폴리비닐알콜계 섬유의 제조방법으로 황산암모늄 가교제로 함유하는 원사를 건열연신한 후, 가교처리하는 방법을 제안하였다.
- <21> 앞서 상술한 바와 같이 지금까지 제안된 가교기술은 연신공정 전 방사 Dope에 가교제를 혼합하거나 추출공정 또는 유제공정에서 가교제를 투입하였다. 이러한 종래의 가교처리 방법들은 PVA 미연신사 내부에 들어있는 가교제는 200℃ 이상 고온에서 열연신 할 경우 가교반응을 일으켜서 연신성을 저하시키거나 비점이 낮은 가교제는 휘발되어서 가교 효율성을 떨어뜨려서 130℃ 이상 내열수성을 갖기 어렵다.
- <22> 또한, 상술한 바와 같은 가교처리 방법은 단순히 미연신사가 권취된 보빈을 가교제의 내부로 침지시켜 가교처리하므로 보빈의 내측에 권취된 미연신사에는 가교제가 침투되지 못하여 보빈의 내측에 권취된 미연신사에 가교처리가 미완전하게 되던가, 보빈에 권취된 미연신사의 외측과, 내측의 가교처리가 현저하게 차이가 나는 문제점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <23> 본 발명은 1000 내지 2000 데니어의 폴리비닐알콜 연신사에 꼬임을 부여하여 하연사를 제조하고, 상기 하연사를 2본 또는 3본으로 합사하여 상연을 가하여 생코드로 제조하고 가교반응용 보빈에 권취한 후, 상기 가교반응용 보빈에 권취된 생코드를 방향족 알데히드 화합물과

산 촉매를 포함하는 가교 수용액에 알콜을 첨가하여 가교화 반응을 진행시킴으로써 우수한 내열수성과 고강도의 섬유물성이 발휘되도록 한 가교제 투입장치 및 이를 이용한 내열성 폴리비닐알코올 섬유의 제조방법을 제공하는데 그 기술적 과제를 두고 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<24> 이에 따른 본 발명은,

<25> 중공이 형성되고 원주면에 다수의 관통공이 형성되어 PVA 생코드가 권취되는 원통 형상의 보빈축이 마련되며, 상기 보빈축의 타측에 결합턱이 형성되는 제 1보빈과, 중공이 형성되고 원주면에 다수의 관통공이 형성되어 PVA 생코드가 권취되는 원통 형상의 보빈축이 마련되며, 상기 보빈축의 타측에 상기 보빈축에 권취되는 PVA 생코드의 이탈을 방지하는 보빈휠이 결합되며, 상기 보빈축의 일측에 상기 제 1보빈에 형성된 상기 결합턱에 대응되는 형상으로 형성되어 상기 결합턱에 결합되는 결합홈이 형성되는 제 2보빈으로 구성되는 가교반응용 보빈과, 상기 제 1보빈 중공 타측에 결합되어 권취되는 PVA 생코드의 이탈을 방지함과 동시에 상기 가교반응용 보빈의 중공을 밀폐시키는 제 1보빈휠과, 상기 제 2보빈의 중공 일측에 결합되어 권취되는 PVA 생코드의 이탈을 방지함과 동시에 상기 가교반응용 보빈의 중공 내측으로 가교제를 가압 또는 감압하여 공급하는 가교제 공급관로가 결합되는 제 2보빈휠과, 상기 가교제가 충전되며, 상기 가교제에 상기 가교반응용 보빈이 침지되도록 마련되는 밀폐용기가 구비되는 것을 특징으로 하는 가교제 투입장치가 마련된다.

<26> A) 중합도 1,500 ~ 7,000, 검화도 99.9mol% 이상 폴리비닐알코올를 디메틸설폭사이드에 용해하여 건습식 또는 습식방사에 따라하는 방사한 후, 상기 제조된 미연신사를 고배율로 연신

후 열처리하는 단계; B) 상기 폴리비닐알콜 연신사에 꼬임을 부여하여 하연사를 제조하고, 상기 하연사를 2본 또는 3본으로 합사하여 상연을 가하여 생코드로 제조하는 단계; C) 상기 생코드를 방향족 알데히드 화합물과 산 촉매를 포함하는 가교 수용액에 알코올을 첨가하여 상기 가교투입장치에 의해 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 가교 처리된 생코드를 제공한다..

- <27> 또한, 상기 C) 단계에서 가교 수용액에 첨가되는 알코올이 메탄올인 것이 바람직하다.
- <28> 또한, 상기 C) 단계에서 가교 수용액에 첨가되는 알코올의 함량이 1 내지 30wt%인 것이 바람직하다.
- <29> 또한, 상기 C) 단계에서 생코드에 가교 처리된 방향족 알데히드 화합물의 함량이 중량비로 0.5 내지 2.0wt%인 것이 바람직하다.
- <30> 또한, 상기 C) 단계에서 생코드에 가교 처리된 방향족 알데히드가 테레프탈디카르복살데히드(TDA)인 것이 바람직하다.
- <31> 또한, 상기 C) 단계에서 생코드에 가교 처리 반응시 산촉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- <32> 또한, 상기 C) 단계에서 산촉매가 초산인 것이 바람직하다.
- <33> 또한, 상기 가교 처리된 생코드를 접착액(RFL)으로 처리하여 제조된, 하기 물성을 갖는 타이어코드용 딥코드를 제공한다.
- <34> (1) 절단하중 20.0 내지 50.0 kg, (3) 섬도 2,000 내지 6,000 데니어, (4) 내피로도 80% 이상

- <35> 본 발명에 사용되는 가교제는 PVA의 히드록시기와 가교반응이 가능한 알데히드 화합물로 가교효율을 높이기 위해서는 알데히드기를 두 개이상 가진 화합물이 바람직하다. 알데히드 화합물로서는, 섬유 비결정 영역에만 침투하는 방향족 화합물이 더욱 바람직하다.
- <36> 이와 같은 방향족 알데히드 화합물로서는 테레프탈디카르복살데히드(TDA), 이소프탈디카르복살데히드(IDA), 나프탈디카르복살데히드(NDA) 등이 있으며 2종 이상의 알데히드 화합물을 혼합해서 사용해도 좋다.
- <37> 본 발명에서 바람직한 방향족 알데히드 화합물로서는 테레프탈디카르복살데히드(TDA)이다.
- <38> 본 발명에서 핵심적 기술 사항은 가교제로서 연신사의 비결정영역에만 침투 가능한 방향족 알데히드를 사용하는 것이다. 상기 방향족 알데히드는 주로 비결정 영역에만 침투하므로 가교제에 의한 연신사의 강력 저하를 방지 할 수 있다.
- <39> 본 발명의 가장 중요한 특징은 가교처리 공정이다. 일반적인 가교처리는 가교제를 섬유 내부까지 침투시키기 위해서 추출공정에서 가교제를 유기용매에 용해하는 방법을 사용하였지만, 이와 같이 미연신섬유 내부에 있는 가교제는 200℃ 이상 고온의 열연신 단계에서 연신작업성을 저하시켜서 충분한 내열수성 및 내피로성을 갖지 못한다. 추출공정에서 사용된 가교제는 유기용매 회수를 어렵게 하여 전체적인 공정을 어렵게 한다.
- <40> 따라서 본 발명에서는 가교효율을 높이고 섬유 손상을 방지하기 위해서 연사된 PVA 생코드에 가교제를 침투 후 가교반응 시켜서 150℃ 이상 내열수성과 높은 80% 이상 내피로성을 갖는 고강도 PVA 섬유를 제조한다.

- <41> 본 발명에서 핵심적인 기술 사항으로서는 생코드를 방향족 알데히드 화합물과 산 촉매를 포함하는 가교 수용액에 알콜을 첨가하여 가교반응시키는 것이다. 가교액에 알콜을 첨가 함으로서 가교 반응 후 강력저하를 상당 수준으로 방지할 수 있었다.
- <42> 이하에서 본 발명의 PVA 섬유 제조방법에 대하여 하기와 같이 구체적으로 설명한다.
- <43> PVA 중합도는 1,500~7,000 정도가 사용되며 바람직하게는 1,700~3,000의 고중합도 PVA가 효과적이다. 중합도가 1,500이하에서는 섬유형성이 어렵고 7,000 이상에서는 점도가 너무 높아서 방사 공정성이 떨어진다. 산업용 소재 분야에서 대부분 사용되는 고강도용 PVA 섬유는 내열수성이 필요하기 때문에 검화도가 99.9mol% 이상 PVA가 사용된다. 유기용매로서는 에틸렌 글리콜, 글리세린 및 DMSO가 사용가능하지만 PVA에 대한 용해력이 가장 우수한 DMSO가 적절하다. 이러한 DMSO는 수분함량이 수십 ppm 이하로 정제하여 사용되는 것이 바람직하다.
- <44> DMSO에 혼합되는 메틸알콜은 5~40볼륨% 정도가 사용되며 바람직하게는 10~20볼륨%가 효과적이다. 용매중 메틸알콜의 함량이 5볼륨% 미만인 경우 0℃이하에서는 PVA 방사 Dope가 응고되어 겔방사가 불가능하며 40볼륨% 이상의 경우 방사 Dope가 응결은 되지만 전체적인 겔이 백탁을 형성하여 균일한 겔을 형성하지는 못한다. PVA Dope는 점도가 50~4,000Poise 범위가 되도록 농도를 조절하는 것이 바람직하지만 우수한 물성을 얻기 위해서는 500~3,000Poise가 효과적이다. 점도가 50이하에서는 섬유형성이 어렵고 4,000이상에서는 섬유방사성이 떨어진다.
- <45> 응고조는 -30~30℃ 온도에서 방사가 가능하지만 균일한 겔 형성을 위해서는 -10~10℃가 효과적이다. 응고조 온도가 -30℃ 이하의 경우 용매 중 메틸알콜 함량이 30%이 혼합함유 되어

야 하므로 PVA 용해력이 저하되어 균일한 PVA 방사 Dope 제조가 불가능하게 된다. 응고조 온도가 30℃ 이상에서는 겔 형성이 불가능하여 방사성이 떨어진다.

<46> PVA 섬유 제조방법은 건식법, 습식법 및 두 방법을 혼합한 건습식법이 있지만 고배율 연신공정이 필요한 고강도 PVA 섬유제조법에서는 건습식법이 효과적이다. PVA 필라멘트제조를 위하여 건습식법에서 Air-gap은 10~300mm가 가능하지만 고배율의 열연신을 위하여 20~100mm의 좁은 Air-gap이 바람직하다. Air-gap이 10mm이하에서는 작업성이 떨어진다. 반면에 300mm 이상에서는 겔화도 비하여 결정화도가 더 크기 때문에 고배율 열연신이 불가능하고, 노즐 단면에서 섬유간 융착이 발생하므로 생산성이 저하된다.

<47> 고강도 PVA 섬유 제조법에서 연신공정은 고강도 및 내열수성 향상을 위하여 매우 중요하다. 연신공정의 가열방식은 열풍가열식과 롤러가열식이 있지만 롤러가열식에서는 필라멘트가 롤러면과 접촉하여 섬유 표면이 손상되기 쉽기 때문에 고강도 PVA 섬유제조에는 열풍가열식이 더 효과적이다. 140~250℃의 온도에서 가열이 가능하지만 바람직하게는 160~230℃가 적당하다. 가열온도가 140℃ 이하에서는 분자사슬이 충분히 거동하지 않기 때문에 고배율 열연신이 불가능하며 250℃ 이상에서는 PVA가 분해되기 쉽기 때문에 물성 저하를 가져온다.

<48> 다음으로 산업용 소재들 중 타이어코드로 사용되는 PVA 섬유에는 높은 강력과 내피로성이 요구되며 이를 위하여 PVA 연신사를 연사하여 생코드를 제조한다. 일반적인 합성섬유 연사 공정에서 연수가 증가하면 강력은 저하되지만 내피로성을 향상되는 경향을 지닌다. 따라서 사용 목적에 따라서 적정 연수를 선정하는 작업은 매우 중요하다. 예를 들어 라이어 타이어 카카스부분에 사용되는 타이어코드는 1500d/2p를 300~500TPM(꼬임수/M)으로 하연 및 상연의 연수를 부여하여 사용된다.

- <49> 연사된 PVA 생코드에 내열수성 및 내피로성을 향상시키기 위해서 가교제를 부여하여 반응시킨다.
- <50> 고배율로 연신된 PVA 섬유의 비결정 영역에만 가교제가 침투하기 위하여, 가교제로서 앞에서 기술한 바와 같이 방향족 알데히드를 사용한다.
- <51> 본 발명에서 바람직한 방향족 알데히드 화합물로서는 테레프탈디카르복살데히드(TDA)이다. 가교화합물은 섬유에 대하여 0.1~5wt%의 농도가 사용되지만 0.5~2.0wt% 범위가 선호된다. 0.1wt% 이하인 경우 내피로성은 향상되지만 내열수성이 130℃ 이하로서 충분하지 않고 5.0wt% 이상이면 강력 저하가 커서 고강력 타이어코드 사용은 어렵게 된다.
- <52> 가교화합물을 PVA의 OH기와 반응하기 위해서는 가교화합물 수용액에 산촉매가 필요하다. 산촉매로서 황산 또는 초산 등의 산이 사용 가능하지만 반응속도 조절 및 안정성을 고려하여 초산이 선호된다. 산촉매 농도는 가교화합물 수용액에 대하여 5 내지 30wt%인 것이 바람직한데 이는 5wt% 미만이면 가교화 반응속도가 너무 느리게 진행되고, 30wt% 초과하여 사용하면 반응 후에 수세공정에서 제거가 어렵다.
- <53> 본 발명에서 핵심적인 기술 사항으로서는 생코드를 방향족 알데히드 화합물과 산 촉매를 포함하는 가교 수용액에 알코올을 첨가하여 가교반응시키는 것이다. 가교액에 알코올을 첨가 함으로서 가교 반응 후 강력저하를 상당 수준으로 방지할 수 있었다.
- <54> 본 발명에서 가교 수용액에 첨가되는 바람직한 알코류로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등이 있으며 이중 메탄올이 더욱 바람직하다. 첨가되는 바람알코올은 가교 수용액에 대하여 1 내지 30 wt% 범위가 선호된다. 1wt% 미만인 경우 가교화 반응시 강력 저하가 커서 고강력

타이어코드 사용은 어렵게 되고, 30wt% 초과하면 비용면에서 불리하고 또한 가교화 반응이 너무 느리게 진행된다.

<55> 본 발명에서의 또 다른 핵심적인 기술사항은 폴리비닐알콜 연신사로 2본 또는 3본으로 합사하여 가교반응용 보빈에 권취된 생코드를 제조한 후, 상기 가교반응용 보빈에 권취된 생코드를 가교액에 침지시켜 가교화 반응을 진행시키는 것이다.

<56> 결정성이 높은 PVA 섬유의 비결정 영역에 가교화합물을 침투시키기 위하여 반응액의 온도를 50℃ 이상으로 하여 가교화합물의 활성도를 높이는 방법이 사용되었으며, 반응 용기를 가압하여 사용하였다. 또한 가교반응 시간은 가교화합물 및 조건에 따라서 상이하지만 30분 이상이 효과적이지만 너무 과도한 시간 동안 가교반응을 시켰을 경우 강력 저하가 크게 된다.

<57> 가교 처리된 PVA 생코드는 세정 및 건조하여 고무와의 접착성을 향상시키기 위해서 RFL 액을 부착(이하, 디핑이라 칭한다)하여 건조 및 열처리를 실시한다. 디핑 공정을 보다 상세히 설명하면, 디핑은 섬유의 표면에 RFL (Resorcinol- Formaline-Latex)이라 불리는 수지층을 함침하여 줌으로써 달성되는데 원래 고무와의 접착성이 떨어지는 타이어 코드용 섬유의 단점을 개선하기 위하여 실시된다.

<58> 본 발명에서 PVA 생코드와 고무의 접착을 위한 접착액의 예로서 하기와 같은 방법을 이용하여 조제되어 사용되어질 수 있다. 하기에 기재된 예가 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

<59> 29.4wt% 레소시놀 45.6

<60> 순수 255.5

<61> 37% 포르말린 20

<62> 10wt%수산화나트륨 3.8

<63> 상기액을 조제 후, 25도에서 5시간 교반시키며 반응한 후, 다음의 성분을 추가한다.

<64> 40wt% VP-라텍스 300

<65> 순수 129

<66> 28% 암모니아수 23.8

<67> 상기 성분 첨가 후 25도에서 20시간 숙성하여 고형분 농도 19.05%를 유지한다.

<68> RFL 부착시 RFL액이 내부까지 깊게 침투하는 것을 피하기 위해서 RFL액 부착시 0.5 내지 3%의 스트레치를 부여하며 RFL액 부착율(이하, DPU라 한다)은 3.0 내지 9.0wt%로 한다. 0.5% 이하 스트레치에서는 DPU가 9wt%이상 과량으로 되어 단섬유 내부까지 깊게 침투하여 내피로성을 저하시킨다. 또한 3% 이상에서는 생코드에 과도한 장력이 걸려 생코드에 손상을 초래한다. 열처리는 170 내지 230℃에서 실시되어야 하며 특히 비결정 부분의 PVA 분자 움직임 가장 좋은 200 내지 220℃에서 우선적이다. 이때 섬유에 부여되는 장력을 최소화하여 분자움직임을 최대한 허용함으로써 열처리 효과를 극대화시킴으로써 고강력 PVA 덤코드 제조가 가능해진다. 생코드를 덤핑액에 침지한 다음 이루어지는 열처리 공정에서 스트레치율을 0 내지 -5%로 하는 것이 중요하다. 열처리에서 스트레치가 0% 이상인 경우 덤코드 신도가 낮기 때문에 내피로도가 60% 이하로써 높은 내피로성을 요구하는 타이어코드에 사용할 경우 코드 절단 또는 이탈현상이 발생된다. 반면에 -5% 이하인 경우는 과도한 분자 움직임에 의해서 섬유 축과 수직인 방향으로 재결정이 발생되어 강력 저하가 발생된다. 앞선 가교처리 단계에서 세척이 안된 가교제가 섬유

내부에 잔존할 경우 PVA 섬유가 가용된 제품에 불순물로 작용되므로 200℃ 이상에서 열처리함으로써 잔존 가교제를 반응 또는 휘발시키므로써 가교효율성을 더욱 향상시킬 수 있다.

<69> 여기서, 상술한 가교처리시 사용되는 가교반응용 보빈 및 이의 사용상태를 간단히 설명한다.

<70> 도 1은 본 발명에 따른 가교반응용 보빈을 나타낸 사시도이고, 도 2는 본 발명에 따른 가교반응용 보빈의 사용상태를 나타낸 사용상태도이다.

<71> 상술한 가교 처리시에는 가교반응용 보빈(10)이 마련되며, 상기 가교반응용 보빈(10)은, 가교반응용 보빈(10)의 일측을 형성하는 제 1보빈(10a)과 상기 제 1보빈(10a)에 분리 가능하게 결합되어 가교반응용 보빈(10)의 타측을 형성하는 제 2보빈(10b)이 마련되며, 상기 제 1, 2보빈(10a, 10b)은 각각 중공(16a, 16b)이 형성되고 원주면에 다수의 관통공(13a, 13b)이 형성되어 PVA 생코드(1)가 권취되는 원통 형상의 보빈축(12a, 12b)이 마련되며, 상기 각 보빈축(12a, 12b)의 대향하는 외측부에는 상기 보빈축(12a, 12b)에 권취되는 PVA 생코드(1)의 이탈을 방지하는 제 1, 2보빈휠(14a, 14b)이 결합되고, 상기 제 1, 2보빈(10a, 10b)의 내측단부에는 상기 제 1보빈(10a)과, 상기 제 2보빈(10b)이 결합되기 위하여 대응되는 결합턱(18a)과, 결합홈(18b)이 형성된다.

<72> 여기서, 상기 제 1보빈(10a)에 결합되는 상기 제 1보빈휠(14a)은, 결합된 상기 가교반응용 보빈(10)에 의해 형성되는 중공(16a)의 일측을 밀폐시키도록 마련되고, 상기 제 2보빈(10b)에 결합되는 제 2보빈휠(14b)은, 상기 가교제(2)를 소정의 압력으로 공급하는 공급장치에 의해 상기 가교제(2)를 상기 가교반응용 보빈(10)에 형성된 중공(16a, 16b)으로 가압 또는 감압하여

상기 가교반응용 보빈(10)에 권취된 PVA 생코드(1)의 내측으로 가교제(2)가 투입되도록 상기 가교제(2)를 공급하는 가교제 공급관로(30)가 마련된다.

<73> 이에 PVA 생코드(1)가 권취된 상기 가교반응용 보빈(10)은 가교처리시 가교제(2)가 충전된 밀폐용기(40)에 상기 가교제(2)에 침지되는 상태로 마련되며, 상기 가교제 공급관로(30)를 통하여 가교제(2)가 소정의 압력으로 가압 또는 감압되어 공급되며, 공급되는 상기 가교제(2)는 상기 가교반응용 보빈(10)의 각 보빈축(12a, 12b)에 형성된 다수의 관통공(13a, 13b)을 통하여 권취된 PVA 생코드(1)의 내측에서 외측으로 이동되거나 또는 PVA 생코드(1)의 외측에서 내측으로 이동되어 상기 가교반응용 보빈(10)에 권취된 PVA 생코드(1)를 내부와 외부로 균일하게 가교반응 시킬 수 있다.

<74> 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 실시예 및 비교예에서 특성은 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였다.

<75> (a) PVA 코드 강력(kgf)

<76> 107℃로 2시간 건조 후 인스트롱사의 저속 신장형 인장시험기를 이용하였는데, 80TPM(80회 twist/m)의 꼬임을 부가한 후 시료장 250mm, 인장속도 300m/min로 측정한다.

<77> (b) 내열수성(WTb, ℃)

<78> 연사된 생코드를 3,000데니어로 선택하여 4cm로 자른 후 끝에 하중을 3g/본이 되도록 한다. 이것을 물이 있는 가압용 유리용기에 침적시킨 후 2℃/분의 속도로 승온하면서 섬유가 절단되는 온도를 측정한다.

<79> (c) 내피로도

<80> 타이어 코드의 피로 시험에 통상적으로 사용되는 Goodrich Disc Fatigue Tester를 이용하여 피로시험 후 잔여강력을 측정하여 내피로도를 비교하였다. 피로 시험 조건은 120℃, 2500RPM, 압축 10% 및 18%의 조건이었으며, 피로 시험 후 Tetra chloro ethylene 액에 24시간 침지하여 고무를 팽윤시킨 후 고무와 코드를 분리하여 잔여강력을 측정하였다. 잔여 강력의 측정은 107℃, 2시간 건조후 통상의 인장 강도 시험기를 이용하여 (a) 방법에 따라 측정하였다.

<81> [실시에 1]

<82> PVA는 겹화도 및 중합도가 각각 99.9mol%, 2,000인 파우더형태를 사용하였으며 메틸알콜과 DMSO는 수분함량이 100ppm 이하의 정제된 용매를 사용하였다. 용매 중 메틸알콜의 함량이 5볼륨%되도록 DMSO와 메틸알콜을 혼합하여 혼합용매를 제조하였으며 PVA방사 Dope에 대하여 22wt%가 되도록 PVA를 용해하였다. 그런 후 겹방사를 이용한 건습식 방사법에 의해서 PVA 섬유를 제조하였다. 이때 노즐 홀수 및 홀 직경은 각각 500개 및 0.5mm 이며 L/D가 5인 원형 노즐을 사용하였다. Air-gap은 50mm이며 응고욕 내 용매는 메탄올을 사용하였다. 이때 응고욕은 용매/메탄올 혼합비율 20/80, 온도 0℃의 조건을 유지하였다. 추출 조를 통과한 후 PVA 섬유에는 용매인 DMSO가 없어야 한다. 만약 필라멘트 내에 용매가 잔류하면 고온의 열연신 공정에서 변

색하여 최종 필라멘트의 물성 저하의 주요 원인이 된다. 열연신은 2단계 열풍가열식을 사용하였으며 열풍가열온도는 1단계 200℃, 2단계 220℃로서 각 단계별 연신배율은 9.0배 -1.5배로서 총연신배율은 13.5배가 되도록 하였다. 결과적으로 강도 13.5g/d, 신도 8.0%인 고강도 PVA 섬유가 제조된다. 이와 같은 연신사를 하연과 상연 각각 360/360TMP이 되도록 꼬임을 주어서 꼬드사를 제조한다. 제조된 생코드 강력은 34kgf를 가진다. 가교반응용 보빈에 권취된 생코드를 가교반응을 효과적으로 유도할 수 있는 가교제 투입장치에 의해 방향족 알데히드인 테레프탈디카르복살데히드(TDA)에 침지시켜 가교처리한다. 가교처리는 테레프탈디카르복살데히드 2wt%와 초산 10wt%을 물에 용해한 가교 수용액을 제조 후, 상기 가교 수용액에 추가로 메탄올을 10wt% 첨가시킨 후, 가교반응용 보빈에 권취된 상태의 생코드를 70℃에서 1시간 동안 침지시켜 반응 후 물로 세척한다. 가교 후 생코드의 강력 33kgf이며 RFL액에서 함침하여 PVA 덩코드를 제조한다. 결과는 표1에 나타내었다.

<83> [실시예 2, 3]

<84> 표1과 같은 비율로 테레프탈디카르복살데히드, 초산, 메탄올 비율을 조절하여 가교처리 후 강력 및 내피로도를 비교하였다.

<85> [비교예 1, 2]

<86> 비교예 1은 가교처리를 실시하지 않은 경우로서 결과는 표 1과 같으며, 비교예 2는 수용액 중 메탄올을 사용하지 않은 경우 섬유 물성을 비교하였으며 결과는 표1과 같다.

<87> [비교예 3, 4]

<88> 비교예 3은 가교반응을 3시간 동안 하였을 경우 결과 표1과 같다. 비교예 4는 반응 온도를 30℃로 하였을 경우로서 결과는 표1과 같다. 표1상기 가교 처리된 생코드는 150℃ 이상의 내열수성과 높은 80% 이상 내피로성을 갖는다. 가교효율을 높이고 섬유 손상을 방지하기 위해서 폴리비닐알콜 연신사에 꼬임을 부여하여 하연사를 제조하고, 상기 하연사를 2본 또는 3본으로 합사하여 상연을 가하여 생코드로 제조하고 가교반응용 보빈에 권취한 후, 상기 가교반응용 보빈에 권취된 생코드를 효과적으로 유도할 수 있는 가교제 투입장치에 의해 방향족 디알데히드에 침지시켜 가교반응 처리하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 가교 처리된 생코드를 제공한다.

<89> [표 1]

구 분		실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
가교 조건	테레프탈디카르복살데히드 농도 (wt%/수용액)	2	2	2	-	2	2	2
	초산농도(wt%/수용액)	10	10	15	-	10	10	10
	메탄올농도(wt%/수용액)	10	5	10	-	-	10	10
	반응온도(℃)	70	70	70	-	70	70	30
	반응시간(분)	60	60	60	-	60	180	60
섬유 특성	연신사 인장강도(g/d)	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
	생코드 강력(kgf)	34	34	34	34	34	34	34
	가교-생코드 강력(kgf)	33.6	32.8	32.1	-	28.2	30.2	33.4
	덥코드 강력(kgf)	37.9	37.2	36.5	38	32.4	34.5	38.2
	내피로성(%)	99	95	97	62	98	98	68
	내열수성(℃)	172	167	172	107	170	171	108

【발명의 효과】

<91> 본 발명에서는 1000 내지 2000 데니어의 폴리비닐알콜 연신사에 꼬임을 부여하여 하연사를 제조하고, 상기 하연사를 2본 또는 3본으로 합사하여 상연을 가하여 생코드로 제조하고 가

교반응용 보빈에 권취한 후, 상기 가교반응용 보빈에 권취된 생코드를 방향족 알데히드 화합물
와 산 촉매를 포함하는 가교 수용액에 알콜을 첨가하여 가교반응시키는 단계를 포함하는 방법
에 의해 제조되는 가교 처리된 생코드를 제공한다. 이와 같은 가교처리된 생코드는 내열수성이
우수하여 타이어 코드용 적합하게 사용될 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

중공이 형성되고 원주면에 다수의 관통공이 형성되어 PVA 생코드가 권취되는 원통 형상의 보빈축이 마련되며, 상기 보빈축의 타측에 결합턱이 형성되는 제 1보빈과, 중공이 형성되고 원주면에 다수의 관통공이 형성되어 PVA 생코드가 권취되는 원통 형상의 보빈축이 마련되며, 상기 보빈축의 타측에 상기 보빈축에 권취되는 PVA 생코드의 이탈을 방지하는 보빈휠이 결합되며, 상기 보빈축의 일측에 상기 제 1보빈에 형성된 상기 결합턱에 대응되는 형상으로 형성되어 상기 결합턱에 결합되는 결합홈이 형성되는 제 2보빈으로 구성되는 가교반응용 보빈과,

상기 제 1보빈 중공 타측에 결합되어 권취되는 PVA 생코드의 이탈을 방지함과 동시에 상기 가교반응용 보빈의 중공을 밀폐시키는 제 1보빈휠과,

상기 제 2보빈의 중공 일측에 결합되어 권취되는 PVA 생코드의 이탈을 방지함과 동시에 상기 가교반응용 보빈의 중공 내측으로 가교제를 가압 또는 감압하여 공급하는 가교제 공급관로가 결합되는 제 2보빈휠과,

상기 가교제가 충전되며, 상기 가교제에 상기 가교반응용 보빈이 침지되도록 마련되는 밀폐용기가 구비되는 것을 특징으로 하는 가교제 투입장치.

【청구항 2】

A) 중합도 1,500 ~ 7,000, 검화도 99.9mol% 이상 폴리비닐알콜를 디메틸설폭사이드에 용해하여 건습식 또는 습식방사에 따라하는 방사한 후, 상기 제조된 미연신사를 고배율로 연신 후 열처리하는 단계;

B) 상기 폴리비닐알콜 연신사에 꼬임을 부여하여 하연사를 제조하고, 상기 하연사를 2본 또는 3본으로 합사하여 상연을 가하여 생코드로 제조하는 단계;

C) 상기 생코드를 방향족 알데히드 화합물과 산 촉매를 포함하는 가교 수용액에 알코올 첨가하여 상기 1항의 가교제 투입장치를 이용하여 가교반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 가교 처리된 생코드.

【청구항 3】

제 2항에 있어서,

상기 C) 단계에서 가교 수용액에 첨가되는 알코올이 메탄올인 것을 특징으로 하는 가교 처리된 생코드.

【청구항 4】

제 2항에 있어서,

상기 C) 단계에서 가교 수용액에 첨가되는 알코올의 함량이 1 내지 30wt%인 것을 특징으로 하는 가교 처리된 생코드.

【청구항 5】

제 2항에 있어서,

상기 C) 단계에서 생코드에 가교 처리된 방향족 알데히드 화합물의 함량이 중량비로 0.5 내지 2.0wt%인 것을 특징으로 하는 가교 처리된 생코드.

【청구항 6】

제 2항에 있어서,

상기 C) 단계에서 생코드에 가교 처리된 방향족 알데히드가 테레프탈디카르복살데히드 (TDA)인 것을 특징으로 하는 가교 처리된 생코드.

【청구항 7】

제 2항에 있어서,

상기 C) 단계에서 생코드에 가교 처리 반응시 산촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 가교 처리된 생코드.

【청구항 8】

제 7항에 있어서,

상기 C) 단계에서 산촉매가 초산인 것을 특징으로 하는 가교 처리된 생코드.

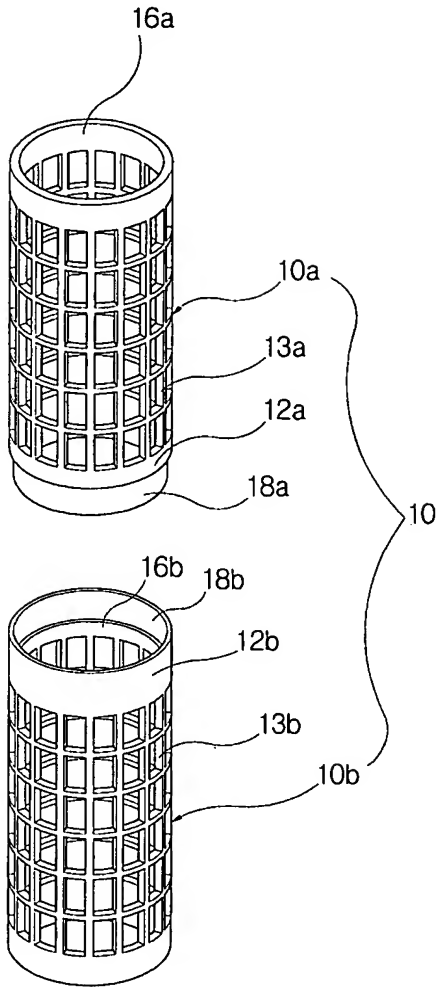
【청구항 9】

제 2항 내지 제 8항의 가교 처리된 생코드를 접착액(RFL)으로 처리하여 제조된, 하기 물성을 갖는 타이어코드용 덤코드.

(1) 절단하중 20.0 내지 50.0 kg, (3) 섬도 2,000 내지 6,000 데니어, (4) 내피로도 80% 이상

【도면】

【도 1】



【도 2】

